



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014029773-1 A2

(22) Data do Depósito: 28/11/2014

(43) Data da Publicação: 27/12/2016



* B R 1 0 2 0 1 4 0 2 9 7 7 3 A

(54) Título: POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASE EM ESTRUTURAS URETANO

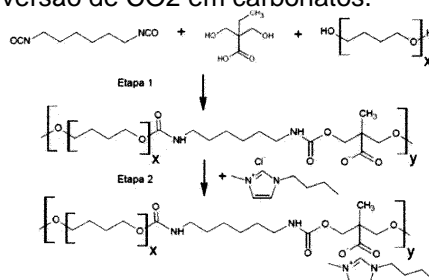
(51) Int. Cl.: C08G 18/02; C08G 63/698; C08G 65/333; B01D 53/00

(52) CPC: C08G 18/02, C08G 63/6986, C08G 65/333, B01D 53/00

(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. - PETROBRAS, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

(72) Inventor(es): SONIA MARIA CABRAL DE MENEZES; SANDRA MARA DE OLIVEIRA EINLOFT; ROSANE ANGÉLICA LIGABUE; TATIANA DE OLIVEIRA MAGALHÃES DA SILVA; ALINE SCARAMUZZA AQUINO; FRANCIELE LONGARAY BERNARD; FELIPE DALLA VECCHIA; MARISOL FERNANDEZ ROJAS

(57) Resumo: POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASE EM ESTRUTURAS URETANO. A presente invenção trata de poli (líquidos iônicos) com estruturas de uretanos úteis na captura de CO₂ ou como catalisadores para reações de conversão de CO₂ em carbonatos.



POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASE EM ESTRUTURAS URETANO

CAMPO DA INVENÇÃO

[1] A presente invenção trata de poli (líquidos iônicos) com base em estruturas uretano e sua síntese. Mais particularmente, a presente invenção se refere à poli (líquidos iônicos) resultantes da reação de compostos com base em estruturas de uretanos com um líquido iônico. Tais poli (líquidos iônicos) são úteis na captura de CO₂, podendo ser ainda aplicados como catalisadores, por exemplo, em reações de conversão de CO₂ em carbonatos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] Líquidos iônicos são conhecidos como sais fundidos à temperatura inferior a 100°C e são constituídos por sais iônicos genericamente representados por Q⁺A⁻. Por suas características intrínsecas, os líquidos iônicos podem agir como solventes e/ou catalisadores em reações químicas, e, em se tratando de íons em lugar de moléculas, as reações se processam com seletividade e reatividade distintas quando comparadas àquelas realizadas em solventes orgânicos convencionais.

[3] As propriedades dos líquidos iônicos são determinadas pela estrutura e por interações realizadas pelos íons presentes. Dentre os diversos líquidos iônicos funcionalizados, os mais investigados e utilizados são os derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólios por apresentarem características únicas, tal como: serem líquidos em uma ampla faixa de temperatura próxima à temperatura ambiente; apresentarem viscosidade relativamente baixa (< 800 mm²/s a 20°C); não serem inflamáveis; apresentarem estabilidade térmica e eletroquímica maiores que solventes orgânicos clássicos; dissolver inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos, podendo a solubilidade ser modulada pela seleção do cátion ou pelo ânion; serem líquidos poucos coordenantes; serem sintetizados a partir de reagentes comerciais acessíveis e utilizando métodos sintéticos

de relativa simplicidade; não agredirem o meio ambiente.

[4] Tais propriedades únicas conferem vantagens operacionais em um grande número de aplicações industriais, por exemplo, sendo utilizados como solvente limpo e catalisador útil para a química ambiental e processos à temperatura ambiente, em condições energéticas mais econômicas. Além disso, vantajosamente, a pressão de vapor não mensurável indica se tratar de produto não-volátil, sendo categorizado como produto químico de fácil separação em meio orgânico, por simples destilação direta, sem que se verifique perda significativa do líquido iônico.

[5] Além disso, a flexibilidade para trocar íons nos líquidos iônicos leva a inúmeras possibilidades de variação na sua síntese e permite que sejam projetados para aplicações específicas.

[6] Outra propriedade muito interessante é o fato da sua pressão de vapor ser insignificante, portanto, a perda por evaporação de solvente é desprezível, o que o torna uma substância de alto "potencial verde".

[7] Embora originalmente a maioria das pesquisas e atividades industriais relacionadas com líquidos iônicos tenha sido empregada em aplicações de química verde como substitutos de solventes orgânicos voláteis, estes líquidos iônicos tem encontrado um número crescente de aplicações em outros campos tais como: catálise, química orgânica e de polímeros, eletroquímica, química analítica, energia, nanotecnologia e biotecnologia, entre outros.

[8] O documento US 2012/0186446, descreve composições de géis, soluções, películas, membranas e outros materiais, os quais contêm líquidos iônicos em temperatura ambiente ("*RTIL*") de forma polimerizada e/ou não polimerizada.

[9] Estes materiais têm aplicação em catálise, separação de gases e como agentes anti-estáticos. O polímero "*RTIL*" é formado por cátions de "*RTIL*" tipicamente polimerizados para obter um material compósito sólido.

[10] Os cátions "*RTIL*" não polimerizados não são ligados de forma

covalente ao polímero catiônico, mas permanecem como cátions livres no interior do material compósito e capaz de associar-se com subunidades carregadas do polímero.

[11] O pedido de patente US2010317884 descreve novos sais, ou monômeros, de líquidos iônicos e métodos para sua síntese e polimerização. O monômero a base de líquidos iônicos é preparado pela mistura equimolar de uma amina, tal como a tris[2-(2-metoxietoxi)-etil]amina e um monômero polimerizável de um ácido funcionalizado, tal como o ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfônico (AMPS). Tais compostos são úteis como um meio de reação mais estável, eliminando os problemas de evaporação e degradação devido à eletrólise, típico de meios aquosos quando submetidos a campos elétricos.

[12] No entanto, não há na literatura, descrição nem sugestão de poli (líquidos iônicos) à base de estruturas de uretano para captura de CO₂, sendo tais compostos descritos e reivindicados a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[13] É objetivo da invenção a síntese de poli (líquidos iônicos) com estruturas de uretanos, visando obter materiais que possam ser aplicados em processos de captura de CO₂ e atuar como catalisador para reações de transformação de CO₂, como, por exemplo, reações de carbonatação.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[14] A Figura 1 é uma representação da reação de obtenção de compostos poli (líquido iônicos) poliuretano aniônicos de acordo com a presente invenção.

[15] A Figura 2 é uma representação da reação de obtenção de um composto poli (líquido iônico) poliuretano catiônico de acordo com a presente invenção.

[16] A Figura 3 é uma representação da reação de obtenção de compostos poli (líquido iônicos) poliuretano aniônicos imidazólio modificados com extensor de cadeia DEA segundo a presente invenção.

[17] A Figura 4 é uma representação da reação de obtenção de compostos poli (líquido iônicos) poliuretano aniônicos imidazólio modificados com extensores de cadeia HYD e EDA com segundo a presente invenção.

[18] A Figura 5 é um gráfico que ilustra a sorção de CO₂ a 25°C para os poli(líquidos iônicos) objeto da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

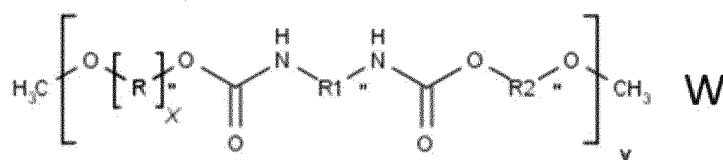
[19] De um modo amplo, a invenção trata de poli (líquidos iônicos) com estruturas uretânicas aplicáveis em processos de captura de CO₂ e como catalisador para reações de conversão de CO₂ em carbonatos.

[20] Para a melhor compreensão da matéria que será descrita a seguir, será apresentada uma relação de abreviaturas e siglas, as quais serão utilizadas no presente documento:

[bmim] ⁺	Cátion 1-Butil-3-metilimidazólio
[bmim][Cl]	Cloreto de 1-Butil-3-metilimidazólio
[dmbmim] ⁺	Cátion 1-(3,3-dimetilbutil)-3-metilimidazólio
[dmbmim][Cl]	Cloreto de 1-(3,3-dimetilbutil)-3-metilimidazólio
[dhin] ⁺	Cátion 1,3-dihidroxiimidazol
DBTDL	Dibutil dilaurato de estanho (IV)
DEA	Dietanolamina
dhin Tf ₂ N	(bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-dihidroxiimidazol)
DMBA	Ácido dimetil butanóico
DMF	Dimetilformamida
EDA	Étilenodiamina
HDI	Hexametileno diisocianato
HYD	Hidrazina
IV	Infravermelho
LI	Líquidos iônicos
MEK	Metil etil cetona

Mn	Massa molar numérica média
Mn [*]	Massa molar ponderal média
PLIs	Poli (líquidos iônicos)
PU	Poliuretano
PUA	Poli (líquidos iônicos) aniônicos a base de estruturas uretano
PUC	Poli (líquidos iônicos) catiônicos a base de estruturas uretano
PTGA	Microbalança termogravimétrica por suspensão magnética de alta pressão
PTMG 1000	Politetrametilenoglicol 1000 g/mol
PTMG 2000	Politetrametilenoglicol 2000 g/mol
TGA	Análise termogravimétrica
TMXDI	m-tetrametilxileno diisocianato

[21] De um modo amplo, os (poli) líquidos iônicos objeto da presente invenção são sais de fórmula geral:



[22] Onde:

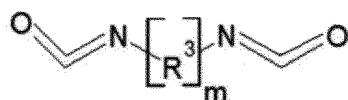
- x é um número inteiro entre 6 e 30 ;
- y é um número inteiro entre 7 e 40;
- W é um radical iônico, que quando possuindo carga positiva pode ser escolhido dentre: bmim, dmbmim, emim, hmim, pmim, omim, entre outros e quando de carga negativa escolhido dentre: PF₆, BF₄, Cl⁻, Br⁻, I⁻, F⁻, Tf₂N⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻ entre outros.
- R é um radical alquil com cadeia contendo de 2 a 8 átomos de carbono, preferencialmente de 2 a 6 átomos de carbono;
- R¹ é um radical alquil alifático ou aromático com cadeia contendo de 6 a

13 átomos de carbono, preferencialmente de 6 a 12 átomos de carbono;
 - R^2 é um radical-aniônico ou catiônico, que quando possuindo carga positiva pode ser escolhido dentre cátions alquil imidazóis hidroxilados, alquilamônios hidroxilados, di-alquilpirrolidinas hidroxilados e alquilfósforos hidroxilados, e, quando de carga negativa dentre: ácidos orgânicos tais como o ácido dimetilol-propiónico, o ácido dimetilol-butanóico; e o ácido dimetilol-pentanóico.

[23] O preparo de tais (poli) líquidos iônicos ocorre de duas formas, isto dependendo da carga deste, se aniônicos (PUA) ou catiônicos (PUC).

[24] No caso da síntese de PUA, estes são preparados em duas etapas, sendo a primeira etapa referente ao preparo de um poliuretano pela reação de um diisocianato com um diol e um polioliol na presença de um catalisador, escolhido dentre: DBTL (dibutillaurato de estanho (IV)), DABCO (1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano), complexos β dicetonatos de Fe, Cu, Sn e Cr.

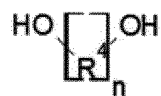
[25] Os diisocianatos úteis para a síntese da presente invenção são aqueles de fórmula:



[26] Onde R^3 é um radical alquila alifático ou aromático, preferencialmente alifático, derivado de um: HDI (diisocianato de hexametileno), IPDI (isocianato de isoforona), HMDI (hexametileno diisocianato), com cadeia de carbonos variando de 6 a 13 átomos de carbono.

[27] São considerados dióis, a título de definição para aplicação na presente invenção os compostos contendo dois grupamentos hidroxila ligados diretamente a uma cadeia carbônica, dentre eles: PCL, PEG, PTMG, PPGdiol, ou misturas destes.

[28] Já os polióis úteis para a presente invenção são os de fórmula:



[29] Onde R4 é um radical alquila, derivado de: PTMG (Politetrametilenoglicol), PEG (Polietileno glicol), PCL (policaprolactona).

Ao final da primeira etapa, portanto, são produzidos poliuretanos, que em etapa posterior reagem com um líquido iônico gerando PUA.

[30] O líquido iônico pode ser constituído por um único produto ou por uma mistura de diferentes produtos, sendo preferencialmente utilizados os líquidos iônicos, que apresentem cátion heteroatômico alquilado tal como os alquilimidazóis, alquilamônios, di-alquilpirrolidinase alquilfósforos, compensados por um ânion, em geral, proveniente de ácidos fortes, mas não exclusivamente, tais como BF_4^- (tetrafluoroborato), Tf_2N^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , F_6^- , CF_3SO_3^- (ácido trifluorometanosulfônico) e $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (bis(trifluorometanosulfonimida). Os líquidos iônicos derivados do cátion -imidazol são os mais indicados, uma vez que são mais facilmente funcionalizados, tais como observado experimentalmente com a utilização do *bmim Cl* ou *dmbim Cl*, ou ainda misturas destes.

[31] No caso da síntese de PUC, a síntese se dá em uma única etapa, pela reação de um diisocianato e de um poliol tais como os descritos para a produção de PUA, porém ao invés de um diol emprega-se um líquido iônico contendo dois radicais OH, escolhido dentre: cations imidazóis hidroxilados tais como im (imidazólio), *bmim-*, *dmbmim-*, *emim*, *hmim*, *pmim*, *omim* combinados com os anions PF_6^- (hexafluorofosfato), BF_4^- (tetrafluoroborato), Cl^- , Br^- , I^- , F^- , Tf_2N^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ entre outros.

[32] Em ambos os casos, durante a adição de líquidos iônicos, pode ser paralelamente efetuada a adição de um agente extensor, escolhido dentre: DEA, HYD, EDA, etilenoglicol, -butanodiol, pentanodiol, ou ainda mistura destes.

[33] Os exemplos, a seguir, correspondem a experimentos em escala de laboratório sem limitar o escopo da invenção, detalhadamente descrita até aqui.

EXEMPLO 1

O exemplo a seguir ilustra o preparo de um PUA em duas etapas.

[34] Em um reator purgado e sob atmosfera de nitrogênio (N_2), equipado com agitação mecânica, termopar, condensador de refluxo e funil de adição, foi iniciada a reação de preparo de um poliuretano com a adição de uma mistura de polioli e diol, sendo 0,01 mols de PTMG e 0,14 mols de DMBA. Em seguida, adicionou-se ao reator 0,1% em peso do catalisador DBTDL e 50 mL de solvente, no caso acetona. Na sequência, iniciou-se a adição de 0,15 mols de diisocianato HDI por meio do funil de adição junto com acetona.

[35] Após o final da reação realizada com relação $NCO/OH = 1,01$, foi calculado o teor de sólidos e índice de acidez dos polímeros, uma vez que o mesmo foi utilizado para o cálculo da massa real de polímero.

[36] A etapa de neutralização por meio de titulometria com KOH ocorre na razão $COOH/LI = 1:1$, sendo definido o teor em mol de COOH pelo índice de acidez dos polímeros formados.

[37] Em seguida foi então adicionado 0,14 mols do líquido iônico [bmim][Cl] obtendo HCl como subproduto, o qual foi retirado juntamente com a acetona sob vácuo, sendo acompanhado o pH até a neutralidade.

[38] Na Tabela 1 a seguir estão listadas as denominações e composições químicas de poliuretanos e poli (líquidos iônicos) aniônicos objeto da presente invenção.

TABELA 1

Poli (líquidos iônicos) aniônicos						
Etapa 1			Mn*	Etapa2 cátion	PLI	Mn*
PU's	Mn PTMG	Diisocianato				
PUA 01	1000	HDI	3944	[bmim] ⁺	PUA 01a	4626
PUA 02	2000	HDI	2972	[bmim] ⁺	PUA 02a	2912
				[dmbmim] ⁺	PUA 02b	2267
PUA 03	1000	TMXDI	2701	[bmim] ⁺	PUA 03a	3365
PUA 04	2000	TMXDI	4593	[bmim] ⁺	PUA 04a	3642

EXEMPLO 2

O exemplo a seguir ilustra o preparo de um PUC.

[39] A reação de preparo de um PUC (poli(líquido catiônico)) foi realizada em uma única etapa, seguindo o padrão da primeira etapa para a produção de PUA (mesmas condições reacionais), porém substituindo o diol empregado pelo líquido iônico dhim Tf₂N (reação descrita na Figura 2 do presente documento).

[40] Na Tabela 2 a seguir está listada a denominação e composição química de poliuretanos e poli (líquidos iônicos) catiônicos.

TABELA 2

Poli (líquidos iônicos) catiônicos					
Diol	Mn PTMG	Diisocianato	Ânion Mn*	PLI	Mn*
[dhin] ⁺	2000	HDI	Tf ₂ N ⁻	PUC 02c	2950

EXEMPLO 3

O exemplo a seguir ilustra a capacidade de sorção de CO₂ dos poli(líquidos iônicos) preparados segundo o método descrito nos exemplos 1 e 2.

[41] A medida da sorção de CO_2 foi realizada em uma microbalança termogravimétrica por suspensão magnética (PTGA) de alta pressão. Inicialmente as amostras (PUAs e PUCs preparados tal como nos exemplos 1 e 2) foram pesadas em uma faixa de peso que variou entre 0,06g e 0,09g e, posteriormente, foram transferidas para o recipiente de amostras da PTGA. O sistema foi submetido a vácuo em uma faixa de valores entre 10 mbar e 3 mbar, com uma temperatura de medição de sorção em torno de 25°C durante 24 horas. O CO_2 foi introduzido na câmara de precisão da PTGA até atingir a pressão de trabalho cujos valores estão na faixa entre 1 bar e 20 bar, com uma precisão de 0,01 bar.

[42] A solubilidade do CO_2 nos materiais foi medida isotermicamente durante um intervalo que variou entre 3 horas e 4 horas aproximadamente, depois do qual não foi observado qualquer aumento de peso dos materiais devido à sorção de CO_2 .

[43] Foram avaliados valores de absorção de CO_2 pela estrutura polimérica (PUA 02), sem a introdução do imidazólio como contra-íon. Como pode ser visto na Figura 5 os valores de sorção foram inferiores quando comparados com estruturas poliméricas semelhantes, as quais tem o cátion imidazólio como um contra-cátion (PUA 02a), por exemplo, para a pressão de 20 bar o PUA 02a apresentou um valor de 3.9 mol CO_2 / mol de sorvente e PUA 02 apresentou um valor de 1.4 mol CO_2 / mol de sorvente, mostrando que a capacidade de absorção do material pode ser influenciada pela presença do cátion imidazólio.

[44] Para estudar a influência dos grupos poliéter na sorção de CO_2 foram sintetizadas duas estruturas poliméricas usando os mesmos reagentes, porém variando a massa molar de PTMG (1000 e 2000). Como pode ser visto na Figura 5, quando foi usado um poliéter com maior massa molar a sorção de CO_2 foi promovida (PUA 01a) apresentando um valor de 2.5 mol CO_2 / mol de sorvente enquanto que PUA 02a apresentou um valor de 3.6 mol CO_2 / mol de sorvente.

[45] Este resultado está em concordância com a idéia de um solvente físico ideal para captura de CO₂, baseado, em parte, nos princípios de Pearson de ácidos e bases duros e moles, na qual uma base dura de Pearson (grupos poliéter) permite uma forte afinidade com o CO₂.

[46] Outro ponto a enfatizar é a distância entre os sítios iônicos. É conhecido, a partir da literatura, que quando os sítios iônicos são afastados um do outro, o impedimento estérico é pequeno facilitando a interação do CO₂ e conseqüentemente a sorção do gás no polímero.

EXEMPLO 4

O exemplo a seguir ilustra a síntese de poli(líquidos iônicos) à base de estruturas uretânicas de cadeia estendida.

[47] A síntese de poli (líquidos iônicos) aniônicos com cadeia estendida foi efetuada em duas etapas onde, na primeira etapa são obtidos poliuretanos, seguida da adição de um líquido iônico, e neutralização seguida pela adição de um agente extensor de cadeia (vide figuras 3 e 4).

[48] Foram realizadas sínteses com relação NCO/OH = 1,70 em temperatura de aproximadamente 60°C, com a troca de componentes em cada uma delas produzindo um material diferente e que estão listados na Tabela 3 mais adiante. Os materiais e teores utilizados em uma das sínteses são relatados a seguir.

[49] Em um balão de cinco bocas, foi iniciada a reação com a adição de uma mistura de poliál e diol sendo 0,01 mols de PTMG (**B**) e 0,14 mols de DMBA (**C**). Em seguida, adicionou-se ao reator 0,1% em peso do catalisador DBTDL e 50 mL de MEK. Na seqüência, iniciou-se a adição de 0,15 mols de diisocianato (**A**) HDI gota a gota ao sistema reacional e essa mistura foi agitada durante aproximadamente duas horas com temperatura em torno de 55°C (vide figuras 3 e 4).

[50] Para a obtenção dos poli (líquidos iônicos) empregando DEA como extensor, adicionou-se 0,11 mols de DEA dissolvido em MEK, a

cada um dos poliuretanos sintetizados em um balão de três bocas cada um, com PTMG 1000 e PTMG 2000. A mistura foi agitada por aproximadamente duas horas com temperatura em torno de 50°C de modo a ser obtido um poliuretano com cadeia estendida e, no prosseguimento, foi adicionado o líquido iônico [bmim][Cl]; a mistura continuou sendo agitada por cerca de duas horas em temperatura ambiente.

[51] Para a obtenção dos poli (líquidos iônicos) empregando HYD e EDA como extensores de cadeia, em primeiro lugar foi neutralizado o grupamento ácido (COOH) do poliuretano sintetizado com PTMG 2000 com líquido iônico [bmim][Cl] e, em seguida, realizada a reação de extensão de cadeia com 0,11 mols de HYD e 0,11 mols de EDA dissolvido em DMF; a mistura foi agitada por aproximadamente duas horas com temperatura em torno de 50°C. Após esse período de tempo os produtos obtidos foram secos sob vácuo em temperatura de 60°C por 4 horas obtendo-se ao final os poli (líquidos iônicos) em estado sólido.

[52] Na Tabela 3 a seguir estão listadas as denominações e composição química de PUs e PLIs modificados com extensores para serem empregados como catalisadores em reações de transformação de CO₂.

TABELA 3

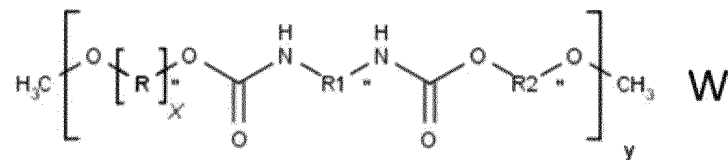
PU	M _n PTMG	Diiso cianato	Cátion	Extensor de Cadeia	PLIs	M _n	SF ^a Conteúdo (%p/p)
PUA01	1000	HDI	[bmim] ⁺	DEA	PUA01ad	2413	12
PUA02	2000	HDI	[bmim] ⁺	DEA	PUA02ad	2692	21
PUA03	2000	HDI	[bmim] ⁺	EDA	PUA02ae	10121	24
PUA04	2000	HDI	[bmim] ⁺	HYD	PUA02ah	3380	24

[53] Embora a presente invenção tenha sido descrita em sua forma

de realização preferida, o conceito principal que norteia a presente invenção que é a síntese de poli (líquidos iônicos) com estruturas de uretanos-imidazólio, e, alternativamente, extensores de cadeia, aplicáveis em processos de captura de CO₂ e como catalisador em reações de transformação de CO₂, se mantém preservado quanto ao seu caráter inovador, onde aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de trabalho em questão, sem, contudo se afastar da abrangência do espírito e escopo da invenção, que estão representados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1 -, POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASE EM ESTRUTURAS URETANO caracterizados por serem sais de fórmula geral:



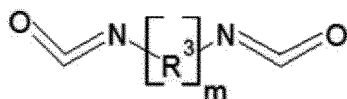
Onde:

- x é um número inteiro entre 6 e 30 ;
- y é um número inteiro entre 7 e 40;
- W é um radical iônico, que quando possuindo carga positiva pode ser escolhido dentre: bmim, dmbmim, emim, hmim, pmim, omim, entre outros e quando de carga negativa escolhido dentre: PF₆, BF₄, Cl⁻, Br⁻, I⁻, F⁻, Tf₂N⁻, CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻ entre outros.
- R é um radical alquil com cadeia contendo de 2 a 8 átomos de carbono, preferencialmente de 2 a 6 átomos de carbono;
- R¹ é um radical alquil alifático ou aromático com cadeia contendo de 6 a 13 átomos de carbono, preferencialmente de 6 a 12 átomos de carbono;
- R² é um radical-aniônico ou catiônico, que quando possuindo carga positiva pode ser escolhido dentre cátions alquil imidazóis hidroxilados, alquilamônios hidroxilados, di-alquilpirrolidinas hidroxilados e alquilfósforos hidroxilados, e, quando de carga negativa dentre: ácidos orgânicos tais como o ácido dimetilol-propiónico, o ácido dimetilol-butanóico; e o ácido dimetilol-pentanóico.

2- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASE EM ESTRUTURAS URETANO caracterizado por sendo a carga de R² negativa estes são preparados em duas etapas, sendo a primeira etapa referente ao preparo de um poliuretano pela reação de um diisocianato com um diol e um poliol na presença de um catalisador, escolhido dentre: DBTL (dibutillaurato de estanho (IV)), DABCO (1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano), complexos β

dicetonatos de Fe, Cu, Sn e Cr.

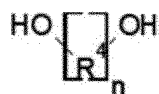
3- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASES EM ESTRUTURAS URETANO, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizados por os diisocianatos empregados serem aqueles de fórmula:



onde R³ é um radical alquila alifático ou aromático, preferencialmente alifático, derivado de um: HDI (diisocianato de hexametileno), IPDI (isocianato de isoforona), HMDI (hexametileno diisocianato), com cadeia de carbonos variando de 6 a 13 átomos de carbono.

4- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASES EM ESTRUTURAS URETANO, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizados por o dióis ser um composto contendo dois grupamentos hidroxila ligados diretamente a uma cadeia carbônica, escolhido dentre: ----, ----, ----, ou misturas destes.

5- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASES EM ESTRUTURAS URETANO, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizados por poliól apresentar fórmula:



onde R⁴ é um radical alquila, derivado de: PTMG (Politetrametilenoglicol), PEG (Polietileno glicol), PCL (policaprolactona).

6- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASES EM ESTRUTURAS URETANO, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizados por o líquido iônico ser constituído por um único produto ou por uma mistura de diferentes produtos, sendo preferencialmente utilizados os líquidos iônicos, que apresentem cátion heteroatômico alquilado tal como os alquilimidazóis, alquilamônios, di-alquilpirrolidinase alquifósforos, compensados por um ânion, em geral, proveniente de ácidos fortes, mas

não exclusivamente, tais como BF_4^- (tetrafluoroborato), Tf_2N^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , CF_3SO_3^- (ácido trifluorometanosulfônico) e $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (bis(trifluorometanosulfonimida). Os líquidos iônicos derivados do cátion -imidazol são os mais indicados, uma vez que são mais facilmente funcionalizados, tais como observado experimentalmente com a utilização do *bmim Cl* ou *dmbim Cl*, ou ainda misturas destes.

7- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASES EM ESTRUTURAS URETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por sendo a carga de R^2 positiva estes são preparados em uma única etapa, pela reação de um diisocianato e de um poliol diretamente com um líquido iônico contendo dois radicais OH, escolhido dentre: cations imidazóis hidroxilados tais como im (imidazólio), *bmim*-, *dmbmim*-, *emim*, *hmim*, *pmim*, *omim* combinados com os anions PF_6^- (hexafluorofosfato), BF_4^- (tetrafluoroborato), Cl^- ; Br^- , I^- , F^- , Tf_2N^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ entre outros.

8- POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASES EM ESTRUTURAS URETANO, de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado por alternativamente, durante a adição de líquidos iônicos, ser paralelamente efetuada a adição de um agente extensor, escolhido dentre: DEA, HYD, EDA, etilenoglicol, -butanodiol, pentanodiol, ou ainda mistura destes.

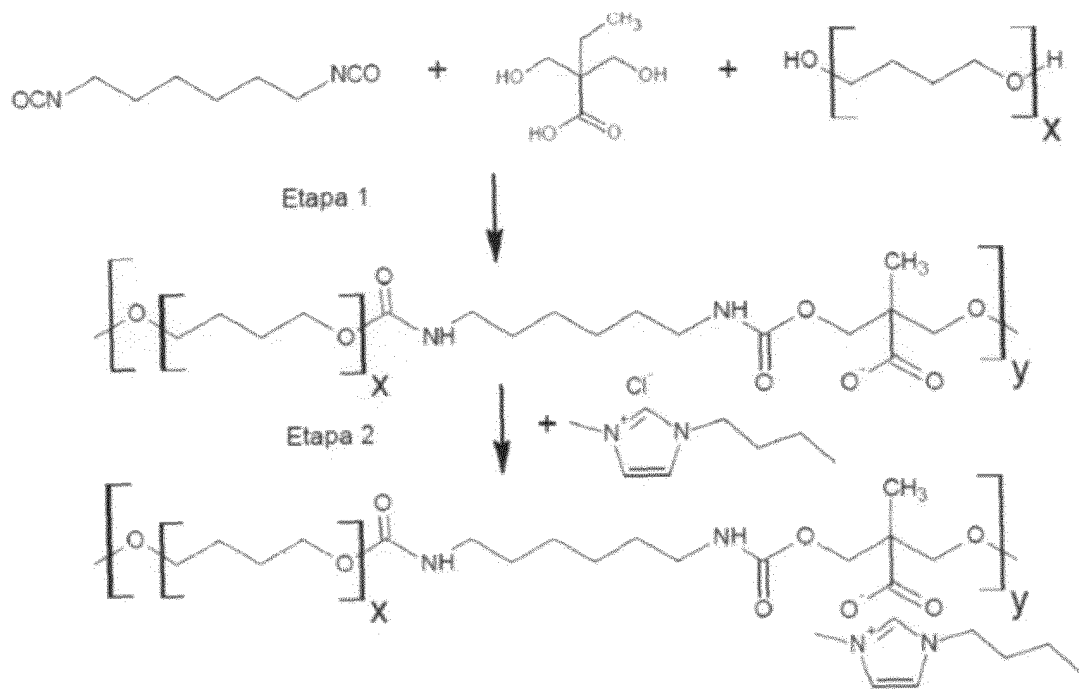


FIG. 1

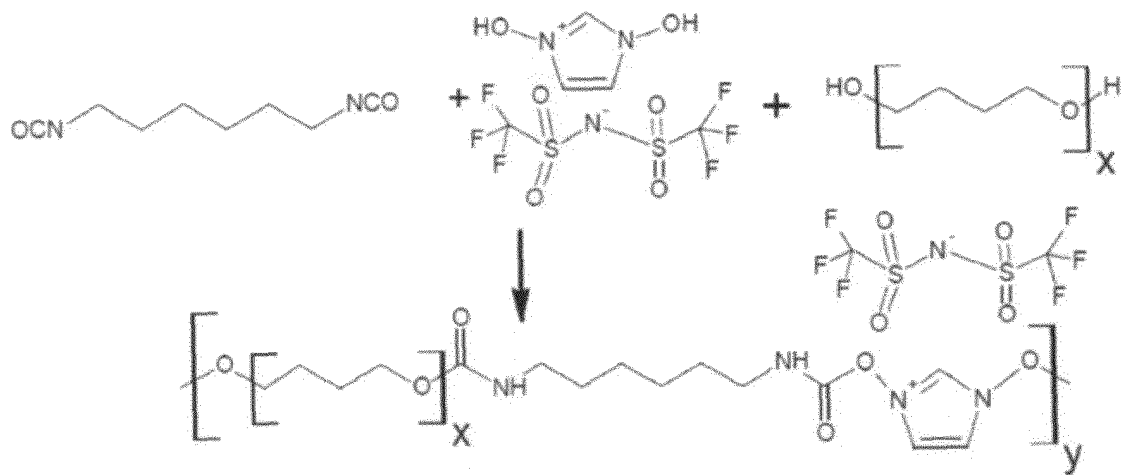


FIG. 2

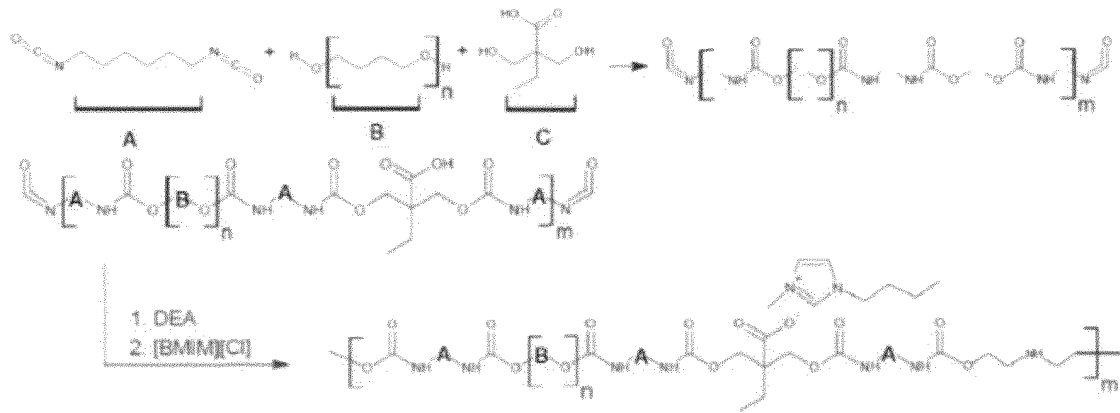


FIG. 3

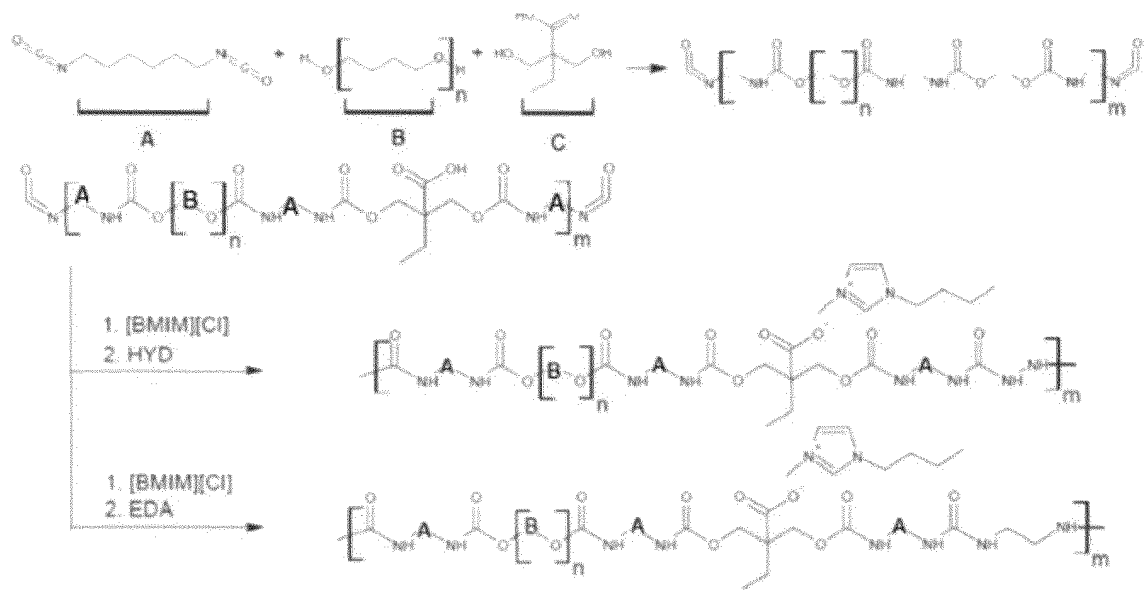


FIG. 4

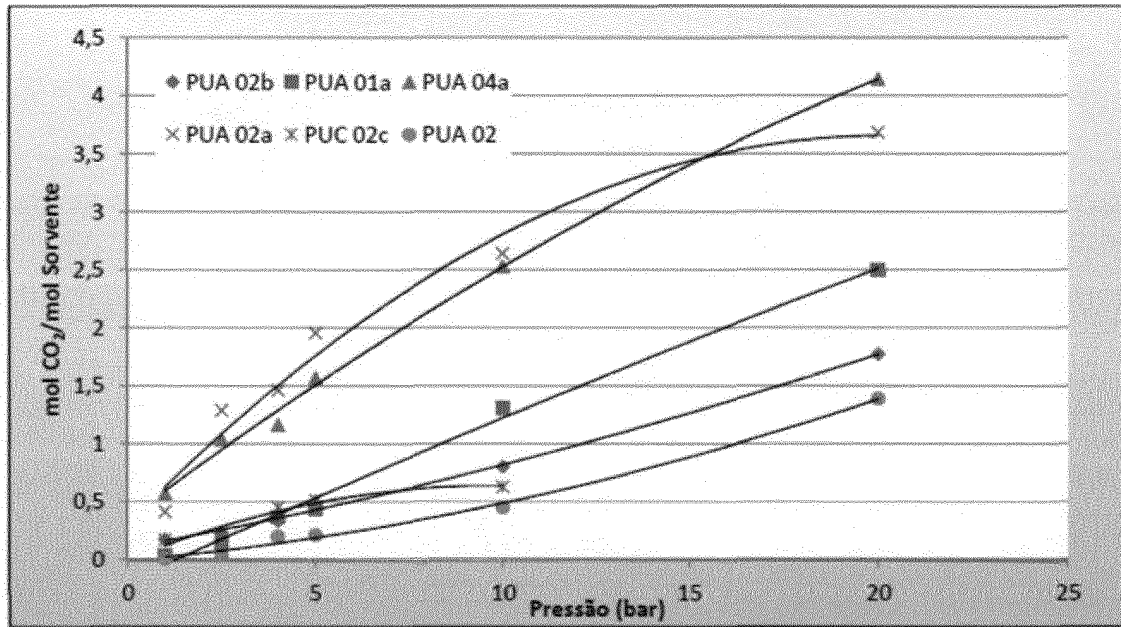


FIG. 5

RESUMO**POLI (LÍQUIDOS IÔNICOS) COM BASE EM ESTRUTURAS URETANO**

A presente invenção trata de poli (líquidos iônicos) com estruturas de uretanos úteis na captura de CO₂ ou como catalisadores para reações de conversão de CO₂ em carbonatos.